



特許料  
(4,000円)

特許料  
(4,000円)

特 許

出 願 名 ドイツ連邦共和国  
出 願 日 1975年4月3日  
出 願 号 P 25 14 633.2

昭和 51 年 4 月 3 日

特許庁長官 片 山 石 郎 郎

人 名 明 の 名 称 フォームの製法

2 発 明 の 名 称

ドイツ連邦共和国レーヴァークゼン  
シュタインフェルツ・アム・ネース  
レーヴァークゼン  
クロー・ガアグネル

3 特 許 出 願 人

ドイツ連邦共和国レーヴァークゼン  
シュタインフェルツ・アム・ネース  
レーヴァークゼン  
クロー・ガアグネル

代 表 者 クロー・ガアグネル

印 度 ドイツ連邦共和国

4 代 理 人

特許事務所  
105  
東京品川区豊田町1丁目3番地  
第9ビル3階(電話 454-2951-3)  
(2952) 伊藤士 昌 昭 郎 (外 1 名)



① 日本国特許庁

## 公開特許公報

① 特開昭 51-122193

② 公開日 昭51.(1976) 10.26

③ 特願昭 51-38720

④ 出願日 昭51.(1976) 4.3

審査請求 未請求 (全16頁)

庁内整理番号

6779 45  
7160 45  
6714 45

⑤ 日本分類

2607A12  
2501A52  
2540D248

⑥ Int.Cl<sup>2</sup>

C08G 18/14  
C08L 75/04  
C08L 61/20

### 明 細 書

1. 発明の名称 フォームの製法

2. 特許請求の範囲

(1) ポリイソシアネートを、少なくとも2つのイソシアネート-反応性水素原子を含有しかつ分子重400ないし10,000を有する化合物と、それ自体公知の発泡剤の存在下で、さらに任意的には少なくとも2つのイソシアネート-反応性水素原子を含有しかつ分子重範囲32ないし400を有する化合物の存在下で、さらに任意的にはそれ自体公知の発泡剤および添加剤の存在下で、反応させることによるフォームの製法において、ポリイソシアネートおよび/または少なくとも2つのイソシアネート-反応性水素原子を有し分子重400ないし10,000の化合物が、分散相としてアミノプラスチック化合物を含有する沈降性、再分散性分散体の形態で使用されることを特徴とする前記フォームの製法。

(2) ポリビドロキシポリエーテルが、少なくとも2つのイソシアネート-反応性水素原子を有

し分子重範囲400ないし10,000の化合物として使用されることを特徴とする前記発泡剤/項に記載のフォームの製法。

(3) 使用分散体が、アミノプラスチックの固体含量0.5ないし80%を有することを特徴とする前記発泡剤/および/項に記載のフォームの製法。

(4) アミノプラスチック化合物が、混合物全体を基質として60%、好ましくは30%までの微粉砕したポリシリカ、二酸化チタン、三酸化アンチモンおよび/または硫酸アルミニウムを混合物成分として含有していることを特徴とする前記/ないし3項に記載のフォームの製法。

(5) 前記発泡剤/ないし4項に記載の製法により得られるフォーム。

3. 発明の詳細な説明

本特許公報明細書第2334/34号は、ポリウレタンフォームの製法に関するものであり、この場合、特別なポリビドロキシ化合物が、それ自体公知の発泡剤の存在下で、任意的にはそれ自体公知の付加的な添加剤の存在下で、ポリ

イソシアネートと反応せしめられる。これらの特別なポリヒドロキシル化合物は、有機ポリヒドロキシル化合物中のアミノプラスト縮合物の分散体であり、このアミノプラスト縮合物は、反応媒体としての有機ポリヒドロキシル化合物中でアミノプラストを形成し得る物質のオリゴ縮合 (oligocondensation) または重合によって製造される。分子量範囲250ないし14,000のポリヒドロキシルポリエーテルが、好ましくは反応媒体として使用される。

この特許開示公報明細書に従って特別のポリヒドロキシル化合物として使用される分散体は、沈降傾向を有さない安定な生成物である。

少なくとも2つのイソシアネート反応性水素原子を有しかつ分子量範囲400ないし10,000の化合物および/またはポリイソシアネート中のアミノプラスト縮合物の分散体も、面漆あるポリウレタンフォームの製造のための出発材料として使用するのに適することか予期せざることに確認された。

ール基を含有する中間段階を経るオリゴ縮合または重合によりカルボニル化合物と反応する窒素化合物とのカルボニル化合物時にカルムアルデヒドのオリゴ縮合または重合により公知の方法で得られる種類のオリゴ縮合物または重合体である。この種のアミノプラストおよびこれらの生成物をもたらすこの種の縮合反応は、たとえばHouben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, XIV巻、第2頁(1963)、Georg Thieme-Verlag, Stuttgart、第3/4〜4/2頁に記載されている。本特許明細書に従えば、アミノプラストは、前記のタイプの窒素化合物および窒素を含まない化合物時にフェノールまたはフェノール誘導体と、カルボニル化合物時にカルムアルデヒドとの縮合重合体であつて、ここでフェノールまたはフェノール誘導体は、窒素化合物とフェノールとの合計を基にして60モルまでの量で使用される。

従つて適当な出発化合物は、アミノプラストを形成し得る窒素化合物、たとえばポリカルボン酸ポリアミド、ウレタンおよびポリウレタン、尿素

特許 51-122193の

従つて、本特許明細書は、ポリイソシアネートを、少なくとも2つのイソシアネート反応性水素原子を有しかつ分子量範囲400ないし10,000を有する化合物と、それ自体公知の発泡剤の存在下で、さらには少なくとも2つのイソシアネート反応性水素原子を有しかつ分子量範囲250ないし400の化合物の任意的存在下で、さらにはそれ自体公知の発泡剤および添加剤の任意的存在下で、反応させることによるフォームの製造に関し、特許権は、ポリイソシアネートおよび/または少なくとも2つのイソシアネート反応性水素原子を有しかつ分子量範囲400ないし10,000の化合物が、分散された態としてアミノプラスト縮合物を含有する沈降性、再分散性分散体 (sedimenting redispersible dispersions) の形態で使用されることを特許とする。

本特許明細書は、また、この方法により得られるポリウレタンフォームに関する。

本特許明細書に従えば、アミノプラストは、好ましくはN-アルキロール系より好ましくはN-メチロ

基、チオ尿素系、ピュレフ、アミジン、グアニジン、ノタミン、アリアルアミン、アンモニア (特にカルボニル化合物としてベンゾキノンのようなキノンと組合せて)、ヒドラジン、ヒドラジドおよびアミノプラストを形成し得る同様の窒素化合物である。

この種の適当な化合物のいくつかの典型的な例を、次に示す：尿素、ジ尿素たとえばヘキサメチレンジ尿素、テトラメチレンジ尿素、エチレンジ尿素、アセチレンジ尿素またはジメチルアセチレンジ尿素、ネオジアミド、琥珀酸ジアミド、アジピン酸ジアミド、セノールまたはビスヒドラジド、ヒドラジジカルボンアミド、カルバレータ酸エステル (carbamic acid esters)、ヒドラジジカルボン酸エステル、モノウレタンおよび、特にジウレタンたとえばポリウレタン、環状式、アラリファティック (araliphatic) および芳香族モノールまたはビス-クロル酸エステル、アンモニアおよび第一アミンとの反応生成物、メラミン、ジシアノジアミド、シアナミド、アミノグアニジン、ジシアノジ

アミリン、グアナミン、グアナゾール、脂肪族、環状式、アラリファティンクのジ-またはトリ-イソシアネートおよびビュレットポリイソシアネートとアンモニアまたは脂ノアミンとの反応で得られる種類のポリ尿素。

好分散性アミノプラスト粉末を得るには、開示した環状化合物を、カルボニル化合物、特にホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド供与体と反応させるか、または開示した環状化合物に相当するβ-アルキロール基含有化合物特にβ-メチロール基含有化合物、あるいはこれらβ-アルキロール基含有体の対応するβ、γ-アルキルエーテルを、単独で、またはアルデヒドまたはケトン特にホルムアルデヒドと組合せて使用する。

他の適当な環状化合物は、比較的高分子量のα、ω-ジ尿素および/またはそれらのβ-メチロール化合物および/またはβ-メチロールアルキルエーテルおよび/またはα、ω-ビス-アルコキシメチルウレタン(α、ω-位置の官能基と官能基との間に、平均分子量が0でないし/0.000のβ

特開 昭51-122193(3)

リカーボネート、ポリエーテルアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリチオエーテルまたはポリエーテル基、および任意的にウレタンまたは尿素基を含有するもの)である。これらの比較的高分子量の環状化合物は、任意には、前述の低分子環状化合物と共に反応させてもよい。アミノプラストを生成し得る時に好ましい比較的高分子量の環状化合物は、水溶性または水分散性化合物であり、たとえば、α-位の官能基と官能基との間にポリエチレンオキシド基、エチレンオキシドのプロピレンオキシドまたはテトラヒドロフランとのコポリマーの基、あるいはジ-、トリ-またはテトラ-エチレングリコールとホルムアルデヒドとから得られる水溶性ポリアセタールの低分子とのコポリマーの基を有する化合物である。

アミノプラストを生成し得る前記のβ-化合物または低分子量β-メチロール化合物は、好ましい原料材料であるが、好ましい原料材料をたとえばホルムアルデヒド結合可能な化合物で置換することも有利となり得、なぜなら、化合物のOH

・比、稠着性、これらから得られるイソシアネート置付生成物の物理的性質たとえば、硬度、弾性、保水能力、腐敗抵抗性、油およびガソリン抵抗性、水吸収能力、吸水性、被膜および被カビ安定性および耐性を、意図する特定の用途に応じて特に有利に実用することが可能であるからである。環状化合物の例は、迅速かつ容易に共重合に導入され得る化合物である：末端OH-基を有するポリ尿素およびポリウレタン、分子量2000までのポリ-(β-アチニン)のポリアミド、ポリチオラクタム、ポリカプロラクタムのβ-メチロールメチルエーテル、β-カルボキシ-α-アミノカルボン酸のポリペプチド、脂肪族ジカルボン酸とジアミンとの低分子量ポリアミド、脂肪族成分および芳香族成分のポリアミド、ヘテロ原子としてO-およびS-またはN-を含有するポリアミド、ポリエステルアミド、アミド基に附えてエステル、ウレタンまたは尿素基を含有する共重合体、エトキシ化およびプロポキシ化モノアミドおよびポリアミド、ポリヒドロジドおよびポリアミ

ノトリアゾール、ポリスルホンアミド、尿素、メラミンおよびジシアノジアミドとのフェノールホルムアルデヒド共重合体、低分子量アニリン-ホルムアルデヒド共重合体、スルホン酸アミド、モノエトリアルおよびジエトリアル、アクリロニトリル、ウロトリン、第一アミンとホルムアルデヒドとのヘキサヒドロトリアジン、シッフ塩基およびケナミンまたはポリケナミンたとえばヘキサメチレンジアミン/ホルムアルデヒドまたはシクロヘキサトリン/ホルムアルデヒド、メラミンおよび他のアミノ環状環とアルデヒドおよびアルコールとの置付生成物および共重合生成物、エトリアルとアルデヒドとの置付生成物および共重合生成物、亜硫酸およびスルフィンとカルボニル化合物との反応生成物。β-メチロール生成傾向を有する基を含有するスチルベン化合物および他のライトナー(lightener)を加えることも好都合であり、例としては、分子中に0.5~2.0%の割合で未反応スルホンアミドを含有する化合物が挙げられる。次に例をさらに挙げる：

1.3.5-トリ-(β'-スルファミルフェニルアミ

ノトリアジン、メラミン-モノメチレン-アクリルアミド、低分子量ジエチルエーテルおよびアルケル化メチルエーテルを有するウレイド-およびチオウレイド化合物（独国特許第1018413号）、N-シクロアルキル-N'-ジアルキル尿素、サリチル酸アミドのアルケレンエーテル、ベンゼンスルホン酸アミド（benzene sulphonic amide）、メトキシメチルイソシアネートとモノ-、ジ-およびトリ-アミンとの反応生成物、独国特許第934329号に従うカルバミルアミド、N-ジカルボン酸モノウレイド、独国特許第1005057号に従うα-オレフィン-N-ジカルボン酸モノウレイドのニステル、カルボニル化合物とヒドラジンカルボン酸エステルとの付加物および縮合物、2-ヒドロキシ-4,6-ビス-ジニチルアミノ-1,3,5-トリアジン、モノメトキシチオシアノトリアジン、エチルアミノジチオシアノトリアジン、イソプロピルヒドラジンとステアリン酸との脂肪酸ヒドラジド、2-アミノチアゾール、2-アミノトリアゾール、ジシタ

ール尿素との混合物（独国特許第1133386号に従う）、ジシアノジアミドとニトリルを主成分とする2,6-ジアミノ-4-アフェニル-1,3,5-トリアジン（ニベンゾ-グアミン）との縮合生成物、イソブチルイデンジ尿素、α-クロロイソブチルイデンジ尿素、メタクリルアミド-ベンゼンスルホン酸（N-メタンスルホン）-アミド、ジメチロールグリオキサールモノウレイン、アンモニアまたは第一アミンとイソチオシアネートとの反応により得られるタイプのジチオ尿素（独国特許第1241440号に従う）；イソ尿素エーテルおよびイソ-ピュレントエーテル誘導体（独国特許第1140844号）、アンモニアとシアノヒドロキシ酸イソチオシアネートとの反応で得られるタイプのシアノヒドロキシ酸尿素（独国特許第1121606号に従う）、メラミン、尿素、ジシアノジアミドおよびチオ尿素の低分子量共縮合物、独国特許第1034857号に従って生成する尿素縮合およびホルムアルデヒド-付加により、α-カプロラクタム、ジエチレントリアミンから

特開 昭51-122193(4)  
ロマレン酸イミド、メトキシメチルイソシアネート/モルとトリメチロールアミノメタン/モルとの反応生成物、N-カルボニルスルファミン酸クロリドとアンモニア、第一アミンおよびマレイン酸ヒドラジドとの付加生成物および縮合生成物、ヒドラジンカルボン酸ジエチルエステル、ヒドラジンカルボンアミド、ヒドロキシエチルウレタン、アフェニルヒドラジン、ビス-ピグアニジン、アミノグアニジン、ジナトリウムニチレン-ビス-グリオキシルバート、加酸および硫酸のアミド、アシルアミノグアニジン、ベンゾイルジシアノジアミド、1,3-ジヒドロ-5-アミノ-1,2,4-トリアゾール（独国特許第1241835号に従う）およびマレイン酸モノアミド；および独国特許第1129149号に従う尿素、チオ尿素、ホスホン酸、チオホスホン酸のイソシアナトアリアルエステルへのアンモニアおよびモノアミンの働きで得られるタイプのポリ尿素；1,3-ジメチロール-5-アルホルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアゾール（4）とメチロ

得られる種類のメチロール化ポリウレイドポリアミド。例をさらに挙げる：独国特許第1090236号に従うジシアノジアミド、ホルムアルデヒドおよび尿素から得られるアミノプラスト樹脂、第一アミン、エピクロロヒドリンおよび尿素からなる縮合生成物、スルホノアル化アフェニールとモノ-、ジ-またはトリメチロール尿素または尿素アミドのメチロール化合物との縮合生成物、ジエチレントリアミンのエトキシ化生成物、水溶性ヘキサメチロール-メラミン縮合物およびそのエピクロロヒドリンとの反応生成物、低分子量尿素-アフェニール共縮合物、N,N'-ジメチロールクロン、メチレン-ビス-メチロールクロンメチルエーテル、メチオンとアミンとの共縮合体、トリメチロールホスフィンオキシドとメチロールメラミンとの縮合生成物、独国特許第1059659号に従って得られる種類のポリアミン、ホルムアルデヒドおよびメラミンの共縮合体、ベンゾグアミン/モル、メラミン3モルおよびホルムアルデヒド5モルのメチロール縮合物共縮合体、ジシアノジアミ

ドおよびナフタレンスルホン酸をホルムアルデヒドで縮合させた芳香族、アミノプラストを生成し得る他の化合物で反応させてあつてもよいトリ-およびテトラ-メチロールメラミンの水溶性縮合物；メラミン、尿素、グアニジン、ジシアノジアミド、ホルムアルデヒドおよびマロン酸ジエチルエステルから得られるメチロール基含有共縮合体、尿素/モルおよびアクリル酸またはメタクリル酸/ないし2モルの水溶性縮合物生成物、ジシアノジアミドをKOHの存在下でシアノアミノニトリルと反応させて得られる種類のアルカレンジメラミン、モノ-およびジ-メチロール尿素またはチオ尿素とグリオキカルとの縮合生成物、特許第1017787号に従う反応カルバミドメチロールエーテル（たとえば尿素、メラミン、ブタノールおよびメタクリル酸からのもの）、特許第1005270号に従つて得られる不飽和の縮合性または両縮合性限のアミドまたはニトリルと、遊離N-メチロール基を含有する尿素基に属するかまたはアミノトリアジン基に属する化

合物。例をさらに挙げる：ベンゼンスルホアリルアミド、メタノスルホアリルアミド、ジメチルアミノスルホアリルアミド、ヒダントインのメチロール化合物およびその誘導体、サリチル酸アミドのメチロール化合物、たとえば5-クロロ-2-ヒドロキシベンゼン-1-カルボン酸-N-アミルアミド、ジクロロ-フェノキシ酢酸アミド、2-アミノ-4-（エチルチオ）-酪酸-2-アミノ-4-メトキシ酪酸、2-アミノ-4-（メチルスルホニル）-酪酸（これらは細菌、ビールス、バクテリアおよびその他の生物に知し得る存在であり、また初期的にホルムアルデヒド縮合物を介してプロセスの最終生成物中に固定され得る。）；ブチラクトラムエーテル、バレラクトラムエーテル、カプロラクトラムエーテルのような環状ラクトラム-O-アルキルエーテルと、モノアシル化ヒドラジンまたは尿素、チオ尿素、ビスヒドラジドおよびセキカルバジドとの低分子縮合生成物のメチロール化合物。

特開 昭51-122193(同)  
 化合物のホルムアルデヒド縮合生成物との反応生成物；メチロール基含有ビニルオキシアルキルメラミン、ジイソシアネートのエチレンジアミン/モルおよびアンモニアまたは亜/アミン/モルとの反応生成物のメチロール化合物、メタクリルアミドおよびアクリルアミドメチロールメチルエーテル、N-ビニル-2,5'-エチレン尿素のよりなN,N'-アルキル化炭酸尿素のN-ビニル誘導体のメチロール化合物、炭酸およびチオ炭酸のアミドのメチロール化合物、ビグアミドのメチロール化合物、カルバミド酸エステルとグリオキカルとのメチロール基含有付加生成物、チオグリコール酸メチルエステルとヒドラジンとのメチロール基含有メルカプト酢酸ヒドラジド；テトラエチレンベンタミンと尿素とのポリ尿素、tert-ブチルホルムアミド、ホルムアミド、特許第103229号に従うアミノアセトグアニミンのメチロール基含有縮合アンモウム誘導体、ビニレフットのN-メチロール化合物およびN-アルキル化ビニレフット

アミノプラストを生成し得る縮合の比較的高分子量の縮合化合物は、アミノプラストを生成し得る低分子縮合化合物を高濃にして0.1ないし0.5の量で有利に使用され得る。

アミノプラストを生成し得るその他の適当な化合物の例を次に示す：

多官能性N-ホルミル化合物またはアセチル化合物たとえばヒドラジン、N-メチルヒドラジン、N,N-ジメチルおよびジエチルヒドラジン、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、1,2-ジアミノプロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、N-メチル-1,3-プロピレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ジアミノメチルシクロブタン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミンジシクロヘキシルメタン、1-メチル-2,4-ジアミノシクロヘキサン、1-メチル-2,6-ジアミノシクロヘキサン、2-キソレンジアミン、1-アミノ-3,3,5-

・トリメチル-5-アミノメチル-シクロヘキサン、  
 p-アミノベンジルアミン、3-クロロ-4-  
 アミノベンジルアミン、ヘキサヒドロベンジジン、  
 2,6-ジクロロ-1,4-ジアミノベンゼン、  
 p-フェニレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、  
 1,3,5-トリイソプロピル-2,4-フェニレン  
ジアミン、3,5-ジエチル-2,4-フェニレンジアミン、  
フェニレンジアミン、1-メチル-3,5-ジエチル-  
 2,4-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジ  
 フェニルメタンおよび4,4'-ジアミノジフェニル  
 エーテルから得られるものが挙げられる。

しかしながら前記のホルム化ポリアミンは、これが特にホルムアルデヒドと反応して高度に架橋したポリヘキサヒドロトリアジン縮合物を形成し得る事実によつて、非アセリ化形とするかわりポリアミンを有さない形骸でアミノプラスト生成可能な価値ある化合物である。

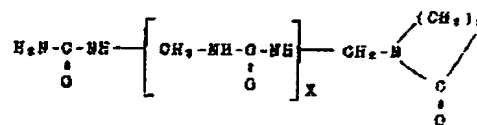
アミノプラスト生成可能な出発化合物の量を  
基礎としてこれまでに未知の連鎖停止剤0.5ない  
し1.0モルを使用することが特に価値あるという

別族体が得られる。

本発明に従つて好ましく使用されるたとえはポリメチレン尿素、ポリメチレンチオ尿素およびポリメチレンメラミン縮合体、および通称ホルムアルデヒドによつて架橋されたこれらの生成物の連続調整に対しては、次に示す化合物を連鎖停止剤として固体を基礎にして、0.5〜30重量%の量で使用する事が有利であろう：2,4-ジクロロフェノキシ酢酸アミド、たとえはN-メチルアミド、N-エチルアミド、N-ブチルアミド、2-メチル-4-クロロフェノキシ酢酸およびそのアミドおよびN-置換アミド、4-(2,4-ジクロロフェノキシ)-酪酸、トリクロロ酢酸アミド、2,2-ジクロロプロピオン酸、2,2-ジクロロプロピオン酸アミド、2,2-ジクロロプロピオン酸アミドのN-メチロール化合物、2,2-ジクロロプロピオン酸アミド-N-メチロールメチルニール、クロロ酢酸ジアリルアミド、クレタンたとえはN-(3-クロロフェニル)-カルバミン酸インプロピルエステル、N-(4-クロロフェニル)-

特開 昭51-122193(公)

ことが確認された。例として、既にラクトラムと  
 是は $\epsilon$ -カプロラクタム、ベロラクタム、 $\gamma$ -ブ  
 ロラクタム、およびこれらに密着するチオラクタ  
 ムが挙げられる。しかしながら他のモノ官能性化  
 合物、たとえはホルムアミドまたはアセトアミド、  
 または多価アルコールたとえはグリセロール、カ  
 シンリ醇、エチレングラコール、ジエチレングリ  
 コールおよびトリエチレングリコールも、連鎖停  
 止反応に使用して分散体の粘度特性を制御すると  
 ことができる。連鎖停止剤として $\epsilon$ -カプロラクタ  
 ムを使用することが好ましい。たとえはグリメチ  
 レン尿素の製造において、このようにして末端  
 ラクトラムユニットを含有する形式：



(式中、 $X = 4 \sim 20$ )

に相當するメチレン基付重縮合体の一種のポリ-

$\text{R}, \text{R}' = \text{ジメチル炭素}$ 、いくつかの塩基原子を任意に  
 置換していてもよいウレタンまたは芳香族イ  
 ソシアネート（イソプロパノールまたはメチル  
 ソシアネートおよびイソプロパノールと共に）。  
 また次の化合物を加えることも可能である。ハロ  
 ゲン含有トリアジンたとえば、 $\text{3-クロロ-4,6-}$   
 $\text{ビス-エチルアミノ-1,3,5-}$ トリアジン、およびア  
 ミノグアニジンのホルミル化合物、イミダゾール、  
 $2\text{-メチルイミダゾール}$ 、ベンゾイミダゾール、  
 $\text{メルカプトベンゾイミダゾール}$ ； $3\text{-アミノトリ}$   
 $\text{アゾール}$ 、 $\text{H-シクロヘキシル}$ 、 $\text{R}, \text{R}' = \text{ジメチ}$   
 $\text{ル炭素}$ 、ナトリウムエチレン-ビス-ジチオカル  
 $\text{バマート}$ 、 $5\text{-クロロ-2-ヒドロキシベンゼン}$   
 $\text{-1-カルボン酸}$ 、 $\text{4-アミルアミド}$ 、 $5\text{-クロ}$   
 $\text{ロ-2-ヒドロキシベンゼン-1-カルボン酸}$   
 $\text{アミド}$ のメテロール化合物およびホルムアルデヒド  
 の作用を連続させてヘキサクロイソアロパノ  
 ルのクロロ酸エステルからアンモニウムにより得  
 られる塩基の $\text{5-ノチロール}$ 化合物。

通常、融出を連続停止型は、75ノプラスチック生

成へ導く縮合反応に参加するたゞ1つの基を有する化合物である。

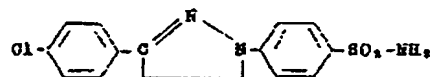
1つの特に要標ある具体例では、アミノプラスト粉末の生成は、微細に粉碎したポリシリカ、二酸化チタン、三酸化アンチモンおよび硫酸アルミニウムと一併にして実施してもよく、この場合、実施ある反応性の組合せ発熱剤が得られ、そしてこれはポリヒドロキシル化合物およびポリイソシアネートの両者に容易に可分散され得る(例3、具体例b)、d)およびe)を参照)。

縮合反応の1つの特別な具体例では、アミノプラスト生成可能な基に加えて、出発材料に染料および/またはライトナー(lighteners)の特性を与える基(たとえば発色団)を含有する発熱の化合物が、アミノプラスト生成出発化合物の全量を基礎として0.5ないし20重量%、好ましくは1ないし10重量%の量で使用される。この種類の化合物を組み入れることによつて、着色した非熱に色安定性のある分散体を得られ、これは、このものから得られるポリウレタンプラスチックにもこ

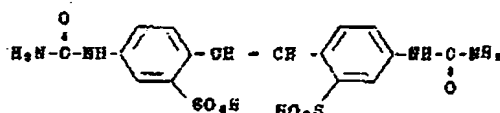
特開 昭51-122133(7)

これらの性質を付与する。

このような化合物の例は、式：



または



のライトナーまたは発光特性のある多くの染料である。

アミノプラストの生成は、前記の出発材料を反応させることによつて実施されるが、出発材料が、カルボニル化合物、すなわち特にアルデヒドまたはケトンによる縮合に対し不十分な極の反応性アルコールおよび/またはアルコールエーテル基を含有することが条件である。これらカルボニル化合物の例は、ホルムアルデヒド、アセトア

ルデヒド、ブチルアルデヒド、シクロヘキサナルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、テレフタルジアルデヒド、グリオキサール、アセトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゾフェノンまたはキノロン類、たとえばベンゾキノロン(アンモニアに対する反応体として)。

好ましくは塩素を含有する前記の出発化合物に對する反応体として、水溶液としたあるいは気体状としたホルムアルデヒド、またはホルムアルデヒド供与体、またはホルムアルデヒドと同様に反応する化合物、たとえばホルムアルデヒドとメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのような一価または多価アルコールとのセミアセタール、アセトアルデヒド、クロラール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンまたはクロロヘキサノンを使用することが好ましい。ホルムアルデヒド水溶液を使用することが特に好ましい。

アミノプラスト生成に好ましく使用される化合物に加えて、前述したように縮合物を硬化させるため、いわゆる「アミノプラスト生成」可能な化合物を、縮合度を何らかの減少させることなしにアミノプラスト生成出発化合物の全量を基礎として0.5〜60重量%好ましくは1ないし10重量%の量で使用することが可能である。このようにして、アミノプラスト縮合体をかなり硬化させることが可能となり、本発明に従つて使用される分散体の粘度特性を調節することが可能となる。アミノプラスト生成可能な好ましい物質は、フェノール、ビスフェノール、フェノールまたはビスフェノールとホルムアルデヒドとのレゾール、フェノールとシクロヘキサノンの縮合生成物、フェノールスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などである。

アミノプラスト生成は、公知の縮合触媒により活性化され得る。触媒の例を次に示す：酸類、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、チオ酢酸、マレイン酸、塩素酸と塩水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムまたは水酸化バリウム、酸塩基

鉛、酸化マグネシウム、銅鹽、銅鹽塩、第一および第二銅鹽カリウム、硫酸アンモニウム、有機酸類水物など、炭酸塩性化合物たとえば塩化アンモニウム、トリメチルアンモニウムホルメート、飽水クロラール、銅鹽およびその他の有機カルボン酸のアミン塩、マレイン酸セミエステル、第三アミン塩など、ジベンゾイルペルオキシド、硫酸、 $\beta$ -カルベミド酸、グリコールクロロヒドリン、グリセロールクロロヒドリン、エピクロロヒドリン、銅、亜鉛、錫(II)、カドミウムおよびマグネシウムの各種有機酸塩。各種金属酸化物またはその水合物も使用可能である。

好ましい活性剤は、塩酸、硫酸、硝酸、炭酸、硫酸、マレイン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、ベンジルジメチルアミンおよびトリエチルアミンである。

活性剤は、通常、炭酸塩に換わる金反応成分の量を基準として0.05ないし5%、好ましくは0.1ないし2%の量で使用される。

アイソプラスト化合物の製造は、たとえば、水

中および/または他の媒体中、たとえばアルコールまたはメチルアルコール、エチルアルコールまたはプロピルアルコール中で実施する。この種のアイソプラスト化合物の製造は、公知である。

これらは製造され、さらに任意的に反応媒体から分離された後、公知の方法でこのアイソプラスト化合物は、乾燥されてさらに精製される。これらを、公知の方法で再び、ポリイソシアネート中および/または少なくとも2つのイソシアネート-反応性水素原子を有しかつ分子重量範囲400ないし10,000の化合物中にさらに分散させる。

適当なポリイソシアネートは、脂肪族、芳香族、アラリファティック (araliphatic)、芳香族または複素環式ポリイソシアネート (たとえば、Siefken による Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, 第75-136頁に示される種類のもの)、エチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,2-ドデカンジイソシアネート、シクロブタン-1,3-ジイソシ

アネート、シクロヘキサ-1,3-および1,4-ジイソシアネート、およびこれら活性体の混合物、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサ-1,3-ジイソシアネート (特許公開明細書第1202785号、米国特許第3401190号)、2,4-および2,6-ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート、およびこれら活性体の混合物、ヘキサヒドロ-1,3-および/または1,4-フエニレンジイソシアネート、ペルヒドロ-2,4'-および/または-4,4'-ジフエニルメタレンジイソシアネート、1,3-および1,4-フエニレンジイソシアネート、2,4'-および2,6-トリレンジイソシアネート、およびこれら活性体の混合物、ジフエニルメタン2,4'-および/または-4,4'-ジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、トリフエニルメタン-4,4',4'-トリイソシアネート、ポリフエニルポリメチレンジイソシアネート (アニリンをホルムアルデヒドで縮合し、次にホスゲネーション (phosgenation) を行なつて得られる種類

のものでありたとえば英特許第874430号および同第848671号に示すもの)、およびポリイソシアナトフェニル-スルホニイソシアネート (米国特許第3454606号に従うもの)、たとえば英特許公開明細書第1157601号 (米国特許第3277138号) に従うペルクロル化アリールポリイソシアネート、特許公開明細書第1092007号 (米国特許第3152162号) に示される種類のカルボジイミド基含有ポリイソシアネート、米国特許第3492330号に記載される種類のジイソシアネート、たとえば英特許第996890号、ベルギー特許第761626号および公開された英特許出願第7102524号に記載される種類のアロファネート基を含有するポリイソシアネート、米国特許第3001973号、特許公開明細書第1022789号、同第1222067号および同第1027394号および特許公開明細書第1929034号および同第2004048号に記載される種類のイソシアネート基を含有する



ポリイソシアネート、たとえばベルギー国特許第 752661 号または米国特許第 3394164 号に示される種類のウレタン基を含有するポリイソシアネート、独逸特許第 1230778 号に従うアセチル化尿素基を有するポリイソシアネート、たとえば独逸特許第 1101394 号（米国特許第 3124605 号および同第 3201372 号）および英特許第 859050 号に示されるビニレト基を含有するポリイソシアネート、たとえば米国特許第 3654106 号に記載される種類のクロメリゼーション反応によつて得られるポリイソシアネート、英特許第 956474 号、同第 1072956、米国特許第 3567763 号および独逸特許第 1231688 号に示される種類のエステル基を含有するポリイソシアネート、独逸特許第 1072385 号に従うアセチルによる前記のイソシアネートの反応生成物、米国特許第 3453883 号に従うポリマー脂肪族基を含有するポリイソシアネートである。

イソシアネートの商業的製造で得られるイソシ

特開 昭 51-122193 (6)  
 アネート基を含有する成分を、任意的には前記のポリイソシアネートの 1 種またはそれ以上に溶解させて、使用することも可能である。前記のポリイソシアネートの混合物を使用することも可能である。

通常、商業的に容易に得られるポリイソシアネートを使用することが特に好ましく、たとえば、2,4-および 2,6-トリレンジイソシアネートおよびこれら異性体の混合物（「TDI」）、フェニル-ホルムアルデヒド縮合と後続するホスゲン-シクロンにより得られる種類のポリフェニルポリメチレンジイソシアネート（「粗 MDI」）、およびカルボジイミド基、ウレタン基、アロファネート基、イソシアヌレート基、尿素基またはビニレト基を含有するポリイソシアネート（「変性ポリイソシアネート」）がある。

分散体の製造のための本発明に従う安定な他の出発成分は、少なくとも 2 つのイソシアネート-反応性水素原子を有しかつ分子量が約 400 ないし 10,000 の化合物である。アミノ基、チオ

ール基またはカルボキシル基を含有する化合物を別として、この種類の化合物は、好ましくは、ポリヒドロキシル化合物であり、特に、2 ないし 8 個のヒドロキシル基を含有する化合物で特に、分子量 400 ないし 10,000、好ましくは 1000 ないし 6000 を有する化合物、均質および不均質ポリウレタンの製造で通常使用される、少なくとも 2 個の官能基は 2 ないし 8 個、好ましくは 2 ないし 4 個のヒドロキシル基を含有するたとえばポリエステル、ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリアセタール、ポリカーボネートまたはポリエステルアミドである。

ヒドロキシル基を含有する適当なポリエステルの例は、多価、好ましくは二価、および任意には三価のアルコールと多価基カルボン酸好ましくは二価基カルボン酸との反応生成物である。適当なポリカルボン酸の代りに、対応するポリカルボン酸の無水物または開環するポリカルボン酸の低級アルコールエステルまたはこれらの混合物も、ポリエステルの製造に使用される。ポリカルボン酸

は、脂肪族、脂環式、芳香族および/または複素環式であり得、また任意には、たとえばハロゲン原子で、置換されていてもよくおよび/または不飽和となつていてもよい。これらポリカルボン酸の例は、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セベシン酸、フタル酸、イソフタル酸、トリメリツト酸、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ナトラクロロフタル酸無水物、エンドメテレンテトラヒドロフタル酸無水物、グルタル酸無水物、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、任意にはモノマー脂肪族、テレフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸・ビス-グリコールエステルとの混合物とし、オレイン酸のようなダイマー脂肪族およびトライマー脂肪族がある。適当な多価アルコールの例は、エチレングリコール、1,2-および 1,3-プロピレングリコール、1,4-および 2,3-ブタレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、1,8-オクタングリコール、ネオペンタングリコール、シクロヘキサングリコール

( $\beta$ -ビス-ヒドロキシメチル-シクロヘキサン)、 $\gamma$ -メチル- $\beta$ -プロパンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、 $\beta$ -ヘキサントリオール、 $\beta$ -ブタンジオール、トリメチロールエタン、ペンタエリトリフト、キニトール、マンニト、ソルビト、メチルグリコシド、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ジブチレングリコールおよびポリブチレングリコールがある。ポリエステルは、炭酸カルボキシ基を含んでいてもよい。たとえば、 $\alpha$ -アプロラクトンのようなラクトンまたはたとえば $\alpha$ -ヒドロキシカプロン酸のようなヒドロキシカルボン酸のポリエステルも使用できる。

本発明に従って使用するために適する少なくとも2つ、通常は2ないし3つ、好ましくは2ないし3つのヒドロキシ基を有するポリエーテルは、公知の種類のものであり、たとえばDE<sub>3</sub>の存在下で、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アテ-

レオキシド、テトラヒドロフラン、スチレンオキシドまたはエピクロロヒドリンのようなエポキシド自体の重合によるか、またはこれらエポキシドを、任意には混合物としてあるいは順次、炭酸カルボキシ基を有する出発材料(たとえば、水、アルコール、アミン等)として、エチレングリコール、 $\beta$ -ブタンジオール、 $\beta$ -プロパンジオール、トリメチロールプロパン、 $\gamma$ -ブタンジオール、ジブチロールプロパン、アセリン、アンモニア、エタノールアミン、ニチレングリコール)へ化学的に付加させることによつて得られる。該国特許公報明細書第1/76338号および第1/66493号に示される種類の脂肪族ポリエーテルも、本発明の目的に対し適当である。多くの場合、主に第10日齢を含有する脂肪族のポリエーテルを使用することが好ましい(ポリエーテル中に存在する全0日齢を基礎に計算して90%まで)。たとえばポリエーテルの存在下でのスチレン、アクリロニトリルの重合により得られる種類のビニルポリマーで硬化したポリエーテル(米国特許第

3383331号、同第3304273号、同第3523083号、同第31/06955号および他国特許第1/52536号)も、0日齢含有ポリアセタールと同様に適当である。

ポリチオエーテルの例としては、チオジグリコール自体および/または他のグリコール、ジカルボン酸、ホルムアルデヒド、アミノカルボン酸、またはアミノアルコールとの縮合生成物が挙げられる。共存成分に従つて、これらの生成物、ポリチオ混合エーテル、ポリチオエーテルエステル、ポリチオエーテルエステルアミドである。

適当なアセタールは、たとえばグリコールまたはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、 $\gamma$ -ブタンジオールとホルムアルデヒドとから得られる化合物である。本発明の目的に適するポリアセタールは、環状アセタールの重合によつても得られる。

ヒドロキシ基含有の適当なポリカーボネートは、それ自体公知であり、たとえば $\beta$ -プロパ-

ンジオール、 $\beta$ -ブタンジオールおよび/または $\beta$ -ヘキサントリオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールのようなジオールを、ジアリアルカーボネートたとえばジフェニルカーボネートまたはホスゲンと反応させることによつて得られる。

ポリエステルアミドおよびポリアミドの例は、多価の飽和および不飽和カルボン酸またはこれらの加水物と、多価飽和および不飽和のアミノアルコール、ジアミン、ポリアミンおよびこれらの混合物とから得られる主に直鎖の縮合物である。

既にワレタンまたは尿素基を含有しているポリヒドロキシ化合物および任意的に硬化させた天然ポリオールたとえばひまし油、炭水化物および脂肪も使用され得る。アルキレンオキシドのフェノール-ホルムアルデヒド樹脂によるまたは尿素-ホルムアルデヒド樹脂による付加生成物も本発明に従って使用され得る。

本発明に従つて分散体を得るに適するこれら化合物の例は、たとえばHigh Polymers, 第XIV巻、

"Polyurethanes, Chemistry and Technology",  
Saunders-Frisch 著, Interscience Publishers,  
New York, London, 第1巻、1962、第32〜  
42頁および第44〜54頁、および第II巻、  
1964、第5〜6頁および第198〜199頁、  
および Kunststoff-Handbuch, 第VII巻、Vieweg-  
Hochtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966  
のたとえ第45〜71頁に記載されている。

少なくとも2つのイソシアネート反応性水素原  
子を有しかつ分子量範囲400〜10,000の前  
記の化合物の混合物たとえばポリエーテルとポリ  
エステルとの混合物を使用することも可能である。

本発明に従つて使用される分散体の固含量  
(アミノアラスト)は、広い範囲で変化してもよ  
く、分散体の全重量を基準として、通常、0.5な  
いし80%、好ましくは、5ないし45%で  
ある。

このようにして得られる分散体は、イソシアネ  
ート-置付加法によるポリウレタンフォームの製  
造のための高品位出発材料である。特に、フォー

特開昭51-122193(11)

ムの非-易燃性および溶剤抵抗性においてかなり  
の向上がもたらされる。

フォームの製造のために本発明に従つて通常的  
に使用される出発成分は、少なくとも2つのイ  
ソシアネート-反応性水素原子を有しかつ分子量  
範囲35ないし400の化合物である。この場合  
も、この化合物は、過酸触媒または架橋剤とし  
て働く、ヒドロキシル基および/またはアミノ基  
および/またはチオールおよび/またはカルボキ  
シ基を含有する化合物、好ましくはヒドロキシル  
基および/またはアミノ基を含有する化合物であ  
る。これらの化合物は、通常、2ないし8つのイ  
ソシアネート-反応性水素原子、好ましくは3ま  
たは5つの反応性水素原子を有している。この種  
の化合物の例を次に示す：エチレングリコール、  
1,2-および1,3-プロピレングリコール、1,4-  
-および2,3-ブタレングリコール、1,5-ペン  
タングリコール、1,6-ヘキサングリコール、1,8-  
オクタングリコール、ネオペンチルグリコール、  
1,4-ビス-ヒドロキシメチル-シクロヘキサン、

2-メチル-1,3-プロパンジオール、グリセロ  
ール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサ  
ントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエ  
リトリット、キニトール、マンニトールおよびソル  
ビット、ジエチレングリコール、トリエチレング  
リコール、テトラエチレングリコール、分子量  
400までのポリエチレン、ジプロピレングリコ  
ール、分子量400までのポリプロピレングリコ  
ール、ジブタレングリコール、分子量400まで  
のポリブタレングリコール、4,4'-ジヒドロキ  
シジフェニルプロパン、ジヒドロキシメチルヒド  
ロキノン、エタノールアミン、ジエタノールアミ  
ン、トリエタノールアミン、3-アミノプロパノ  
ール、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパ  
ン、1-メルカプト-3-アミノプロパン、4-  
ヒドロキシまたは-アミノ-フタル酸、コハク酸、  
アジピン酸、セドラジン、H<sub>2</sub>N-ジメチルセド  
ラジンまたは4,4'-ジアミノジフェニルメタン。

この場合も、少なくともイソシアネート-反応  
性水素原子を有しかつ分子量範囲35ないし400

の異なる種類の化合物の混合物を使用することが  
可能である。

本発明に従えば、水および/または易揮発性有  
機物がしばしば発泡剤として使用される。適当な  
有機発泡剤は、たとえばアセトン、エチルアセテ  
ート、ハロゲン-置換アルカンたとえば塩化メチ  
レン、クロロホルム、塩化エチリデン、塩化ビニ  
リデン、モノ-フルオロトリクロロメタン、クロ  
ロジフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、  
ブタン、ヘキサン、ペンタンまたはジエチルエ  
テルである。発泡作用は、また室温以上の温度で  
自然に分解してたとえば窒素のような気体を放出  
する化合物を添加することによつても得られる。  
そのような化合物の例は、アゾイソブチロニトリ  
ルのようなアゾ化合物である。発泡剤の他の例お  
よびその利用の詳細については、Kunststoff-  
Handbuch 第VII巻、Vieweg und Hochtlen, Carl-  
Hanser Verlag, Munich / 1966、のたとえ第  
108〜109頁および第433頁および第  
507〜510頁に示されている。

本発明に従えば、触媒もしくは使用される。適当な触媒の例は、それ自体公知のものであり、たとえば第三アミンたとえばトリエチルアミン、トリブチルアミン、 $\beta$ -メチルモルホリン、 $\beta$ -エチルモルホリン、 $\beta$ -ニコモルホリン、 $\beta$ -N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、1,4-ジアザピンクロ-(2,2,2)-オクタン、 $\beta$ -メチル- $\beta'$ -ジメチルアミノエチルピペラジン、 $\beta$ , $\beta'$ -ジメチルペンシルアミン、ビス-( $\beta$ , $\beta'$ -ジエチルアミノエチル)-アジペート、 $\beta$ , $\beta'$ -ジエチルペンシルアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、 $\beta$ , $\beta'$ -ジメチルシクロヘキシルアミン、 $\beta$ , $\beta'$ ,N,N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、 $\beta$ , $\beta'$ -ジメチル- $\beta$ -フェニルエチルアミン、1,2-ジメチルイミダゾールおよび2-メチルイミダゾールがある。ジメチルアミンのような第二アミンと、アルデヒド、好ましくはホルムアルデヒド、またはケトンたとえばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンと、フェノール類、たとえばフェノール、ノニルフェノール、

特開 昭51-122193(12)  
ビスフェノールとから得られるそれ自体公知のマニツヒ塩基も触媒として使用され得る。

触媒としてイソシアネート基と反応し得る水素原子を有する第三アミンの例は、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、 $\beta$ -メチルジエタノールアミン、 $\beta$ -エチルジエタノールアミン、 $\beta$ , $\beta'$ -ジメチルエタノールアミンおよびこれらとアルケレンオキシド、たとえばプロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシドとの反応生成物がある。

他の適当な触媒は、たとえば特開特許明細書第1229290号(米国特許第3620984号に對應する)に記載された触媒の炭素遊走結合を有するシラアミン、たとえば2,2,4-トリメチル-2-シラモルホリンまたは1,3-ジエチル-アミノエチルテトラメチルジシロキサンである。

適当な触媒には、塩基含有塩基たとえば水酸化テトラアルキルアンモニウム、水酸化アルカリたとえば水酸化ナトリウム、アルカリフェノラートたとえばナトリウムフェノラート、またはアルカ

リアルコラートたとえばナトリウムメチラートも挙げられる。ヘキサヒドロトリアジンも触媒として使用され得る。

本発明に従えば、有機金属化合物、特に有機錫化合物も触媒として使用され得る。

好ましい有機錫化合物は、カルボン酸の錫(Ⅳ)-塩、たとえば錫(Ⅳ)-アセテート、錫(Ⅳ)-オクトエート、錫(Ⅳ)-エチルヘキソエートおよび錫(Ⅳ)-ラウレートおよびカルボン酸のジアルキル錫塩たとえばジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエートまたはジオクチル錫ジアセテートである。前記の全ての触媒は、もちろん混合物の形で使用してもよい。

本発明に従って使用するのに適する触媒の他の例および触媒の働きについての詳細は、Kunststoff-Handbuch, 第4巻, Vieweg und Hoohtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich / 1966, のたとえば第96~102頁に示されている。

触媒は、通常、400ないし10,000の分子量を有する化合物の量を基準として約0.001を

いし10多gの量で使用する。

本発明に従えば、界面活性添加剤(乳化剤および泡安定剤)も、使用してよい。乳化剤の例には、ひまし油硫酸化物または脂肪酸のナトリウム塩、または脂肪酸とアミンとの塩たとえばジエチルアミン/オレイン酸またはジエタノールアミン/ステアリン酸がある。ドデシルベンゼンスルホン酸またはジナフチルメチルジスルホン酸のようなスルホン酸、またはリノレイン酸のような脂肪酸、またはポリマー脂肪酸のアルカリまたはアンモニウム塩も、界面活性添加剤として使用され得る。

適当な泡安定剤は、特に、水溶性ポリエチルシロキサンである。これらの化合物は、通常、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーがポリジメチルシロキサン基に結合したような構造を有している。この種の泡安定剤は、たとえば米国特許第2634748号、同第2917480号および同第3629308号に示されている。

本発明に従えば、反応過程剤たとえば塩酸また

は有機過酸化物のような酸性反応を伴う物質、それ自体公知の気泡剤添加剤たとえばペルフィンまたは脂肪アルコールまたはジメチルポリシロキサン、および顔料または染料およびそれ自体公知の防炎加工剤たとえばトリス-クロロエチルホスファートまたは磷酸アンモニウムおよびポリ磷酸アンモニウム、老化作用に対する安定剤および耐候安定剤、可塑剤、殺カビ剤、殺菌剤、および充填剤たとえば硫酸バリウム、多孔質珪藻土、カーボンブラック、加工白炭も使用される。

本発明に従って任意的使用される泡安定剤および昇泡活性剤添加剤の他の例、気泡剤添加剤、反泡剤、安定剤、防炎剤、可塑剤、染料、光増強剤、殺菌性および殺カビ性物質のその他の例、およびこれら添加剤の使用法および量をについての詳細は、Kunststoff-Handbuch, 第Ⅴ巻、Vieweg und Hochtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich / 1966, のたとえば第103〜113頁にみられる。

本発明に従えば、反応成分は、それ自体公知の単一段階プロセスにより、プレポリマー液または

特開 昭51-122193(13)  
はセミプレポリマー液で反応させ、多くの場合、たとえば米国特許第2764363号に示される設備の装置を使用して行なわれる。本発明に従って使用するのに適する処置装置の詳細は、たとえばKunststoff-Handbuch, 第Ⅴ巻、Vieweg und Hochtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich / 1966, の第121〜205頁にみられる。

本発明に従えば、フォームは、しばしば腔内発泡によつて製造される。この目的のためには、反応混合物を、型の中に導入する。適当な型の材料は、金属たとえばアルミニウム、または合成樹脂たとえばエポキシ樹脂である。型内で、発泡性反応混合物が発泡して成形品を形づくる。腔内発泡は、成形品が、その表面において気泡構造を有するように行つてもよいが、成形品が正断度と気泡構造を有するように行つてもよい。本発明に従えば、成形されるフォームがちょうど型を満たすような形で、発泡性反応混合物を腔内に導入することが可能である。しかしながら、型をフォームで満たすに必要とされるよりさらに多い

泡性反応混合物を腔内に導入することも可能である。この方法は「過充電 (over charging)」として知られ、たとえば米国特許第1178490号および同第3182104号に記載されている。

フォーム形成が腔内で実施される場合、公知の「外部用解型剤 (external release agents)」たとえばシリコン油がよく使用される。しかしながら、いわゆる「内部用解型剤」を、任意的にはたとえば米国特許公報明細書第2121670号および同第2307589号に示される公知の樹脂の外部用解型剤との混合物として使用することも可能である。

本発明に従えば、常態硬化フォームを製造することも可能である (英特許第1162517号、独特許公報明細書第2153086号を参照されたい)。

しかしながら、フォームは、それ自体公知の二重コンベヤベルト法 (double conveyor-belt process) またはブロック発泡 (block foaming) によつて製造されてもよい。

本発明に従って得られるフォームは、たとえば、自動車および家具の分野における詰め物、クッション、被覆物などの材料として使用される。

例 1

この例の具体例 a)、b) および c) は、水性媒体中でのポリメチレン尿素の製造および次に比較的高分子量のポリヒドロキシ化合物へのその分散について示す。

具体例 a:

原料: 5g のほうろろ引と苛性、重碳酸、温度計、超純冷却器。

原料 600 重量部 (10 モル) を、硬水 (water of condensation) / 500 重量部中に混合器内で 20〜30℃ で溶解させる。溶液を通過してほうろろ引と苛性を入れる。冷却後の 30 モルムアルデヒド水溶液 / 1000 重量部 (-10

セル)を、微しい攪拌を行ないつつ尿糖水溶液へ迅速に加える。攪拌10分後、静置として10分後、3分重量部を漸く攪拌しながら加える。重量:3/34重量部。

ポリメチレン尿素が形成される発熱反応は、熱媒液の温度約30秒して開始する。容器は、冷却してはならない。最高温度(65~68℃)に6分以内で到達する。生成する微細に分れた分散体を、約5分間攪拌し、任意では35℃まで冷却してもよい。次に混合物を中和するために10分本質化ナトリウム溶液約34重量部を加える。

原料液生成物を、次に、戸越し、水2000重量部中に溶解して加える他の分散体を生成させる。水反アホルムアルデヒド約48重量部を、気体状アンモニア3/3重量部の添加によりヘキサメチレンアミンに製する。微細に分れた、容易に戸越しされるポリメチレン尿素を、次に、戸越し、水洗し、蒸留水約1500重量部で3回攪拌し、戸越しして、真空中で乾燥または真空乾燥機中で50~70℃で乾燥する。粒子

径は、末端部にアセタールのように結合した末端基(saccharose group)約40%を含んでいることを示している。原料の過剰の分散効果によつてこの例の重組合物は、a)に比較して80~110μのかなり減少した寸法で蓄積する。

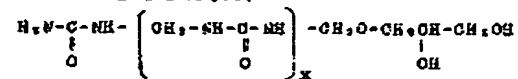
アンモニア水の手段により痕跡量のホルムアルデヒドを含まないようにした各a)、b)およびc)のポリメチレン尿素を、真空中で乾燥または70℃で乾燥し、さらにアミノプラスク、a)、b)およびc)の20重量部、ポリヒドロキシグリセーテル8.0重量部とした組成で粉砕する。

プロピレンオキシドを、被膜量のナトリウムアルコラートの存在下で、開始剤としてのトリメチロールプロパンへまず重付加させた。次に第2段階としてエチレンオキシドを重付加させた。液体ポリエーテルは、第1ヒドロキシ基を含有し、重付加したプロピレンオキシドとエチレンオキシドとは、83:17の重量比で存在する。使用ポリエーテルは、0月頃約35である。ポリメチ

特開 昭51-122193(14)

寸法:300~400μ。収量:68/重量部(痕跡量の約94.5%)。

b) 手順は、a) で使用した水500重量部を、グリセロールに代えたa)と同様とする。他の手順は、a)と同じである。分析値は、蒸留のメチロール蒸に追加、得られる粉末状ポリメチレン尿素は、理想化した式:



(x=3~12)

の、末端基にメチロールエーテルを有するポリメチレン尿素約35%を含有していることを示している。

これらに導入されたグリセロール成分のために、この例の重組合物は、a)に比較して前1/10ないし1/30μの非常に減少した寸法で蓄積する。これらの原料液の粉末は、メタノールLiI-溶液にだけ可溶である。

c) 手順は、水500重量部をカンシコ糖に代えてa)と同様とした。分析値は、蒸留メチロール蒸に追加、得られる粉末状のポリメチレン尿

素は、20℃で粘度870である。

粒子寸法約3~14μの分散体がこのようにして得られる。分散体a)、b)およびc)は、8カ月の貯蔵後も、再分散性分散体からホルムアルデヒドが再生成されることなく、小規模施設試験で取組を伴うことなく円滑に発泡生成である。

例 2

例1の各a)、b)およびc)で水性媒体中に得られるポリメチレン尿素を、前記のポリエーテル中の20%分散体として粉砕し、次のようにして発泡させる:例1a)で得た分散体100部、水2.7部、酸素の商用高純ポリエーテルポリシロキサン安定剤/部、トリメチレンジアミン0.2部、および2-エチルカプロン酸の過量0.2部を一括に混合する。トリレンジイソシアネート(80%2,4-および20%2,6-異性体)35.4部を、この混合物に加えてから、高速攪拌機によりよく混合する。フォームの生成は、10秒の誘導時間後に開始し、白色、軟質の弾性グリウレタンフォームが形成され、これは、両気泡を有し、単位

重量が  $0.4 \text{ g/cm}^3$  であり、そして  $0.5 \text{ MPa}$  程度の圧縮強度 (D15 53577)  $57.7 \text{ MPa}$  である。得られるフォームは、対応するアミノプラス類しのポリエーテルから得られる比較サンプルよりも、光線および工業用ガスの作用下で腐食に対してより抵抗性がある。  $10 \times 10 \times 0.5$  のストリップの点火後の燃焼速度は、かなり減少する。フォームは、自己消火性となった。

例 1 b) で得た分散体  $100$  部、水  $2.7$  部、標準の商用ポリエーテルポリシロキサン安定剤  $1.0$  部、トリエチレンジアミン  $0.2$  部および ~~エチルカプロン酸~~  $0.2$  部を一緒に混合する。トリレンジイソシアネート ( $80$  部  $2.4$  および  $20$  部  $2.6$  両性体)  $37.3$  部をこの混合物に加えてから、高速度攪拌機によりよく攪拌する。フォームの生成は、 $10$  秒の誘導時間後に開始し、白色の軟質弾性ポリウレタンフォームが得られ、これは開放気泡を有し、単位重量が  $3.8 \text{ g/cm}^3$  である。

得られるフォームは、対応するアミノプラス

無しの場合より得られる比較サンプルよりも、光線および工業用ガスの作用下で腐食に対してより抵抗性がある。

例 1 c) で得た分散体  $100$  部、水  $2.9$  部、標準の商用ポリエーテルポリシロキサン安定剤  $1.0$  部、トリエチレンジアミン  $0.2$  部および  $2$  - ニチルカプロン酸の誘導剤  $0.2$  部を一緒に混合する。トリレンジイソシアネート ( $80$  部  $2.4$  および  $20$  部  $2.6$  両性体)  $37.3$  部をこの混合物に加えた後、高速度攪拌機によりよく攪拌する。フォームの生成は、 $10$  秒の誘導時間後に開始し、白色、軟質弾性ポリウレタンフォームが得られ、これは開放気泡を有し、単位重量が  $3.8 \text{ g/cm}^3$  である。得られるフォームは、対応するアミノプラス類しのポリエーテルから得られる比較サンプルよりも腐食に対してより抵抗性がある。

### 例 3

ポリヒドロキシルポリエーテル中で誘導させた後の、本例の a)、b) および c) に従う、増加させたヒドロジカーボンアミド含量

( $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{NH}-\text{NH}-\text{O}-\text{NH}_2$ ) (a)、縮合ポリシロキサドによる新たな微細化した組合せ充填剤、および二酸化チタン (b) を使用して、水性媒体中、任意的にはエチレンジアルコール、グリセロールまたはトリエチレンジアルコールの存在下で得た、ポリメチレン尿素は、分散体の形態をとっており、発泡後は、充満剤を含有しない弾性フォームに比較して特に低密度の弾性を示す。

a) 尿素  $1$  モル、ヒドロジカーボンアミド  $1$  モル、ホルムアルデヒド  $6$  モルを使用し、温度  $60$  ないし  $80^\circ\text{C}$  とし、そして酸媒として  $0.1$  重量部を使用する以外は例 1 の場合と同様にして a) の製造を実施する。

b) 尿素  $1$  モル、ホルムアルデヒド  $6$  モル、水ガラス溶液 ( $30$  部  $\text{w/w}$ )  $1.2$  重量部を使用し、初期的には組合せを室温で  $0.5$  時間行なうようにして例 1 の場合と同様に b) の製造を実施する。尿素のモノメチロール化合物が生成する。次に  $60 \sim 70^\circ\text{C}$  での  $\text{CO}_2$  ガスの導入を伴う  $8$  重量部

重量部の尿素によるポリメチレン尿素および縮合ポリシロキサの生成を促進させる。水は一部 ( $30 \sim 40$  部  $\text{w/w}$ ) ジエチレンジアルコールによつて置換されてもよく、この場合、尿素は、 $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  を一部有するポリメチレン尿素の形態がある。

c) 尿素  $1$  モルおよびホルムアルデヒド  $1.5$  モル、酸媒として三酸化アンチモン  $0.8$  モルまたは四酸化チタン  $1.5$  モルを使用し、二酸化チタンフォーマー (former) または三酸化アンチモンフォーマーを、尿素  $1$  モルとホルムアルデヒド  $1.5$  モルとの水溶液へ  $70^\circ\text{C}$  で滴下することにより例 1 と同様にして分散体 c) を製造する。三酸化アンチモンまたは、 $\text{HCl}$  を放出するので、ポリメチレン尿素を形成する重縮合が急速に起こる。四酸化チタンを、三酸化アンチモンに代えた場合は、対応する不溶性の酸化アンチモンが、ポリメチレン尿素に加えて、生成する。これらの混合物において、水  $300$  部をトリエチレンジアルコールにより代えた場合、沈殿するポリメチレン尿素は、

特許 51-122193(16)

一部  $-NH-OH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$  を含有する。

d) 水ガラス溶液を、濃い塩化カルシウム水溶液 1.8 モルに代えせしめて配合を、50℃で30分間行なうことを別として本例のb)に記載した場合と全く同様の手順とする。次に、配合を90℃でさらに6時間加熱してから、水酸化ナトリウム 1.60 重量部を水300重量部中に含む溶液を加える。塩化カルシウム約50%を含有するポリメチレン炭酸化合物を、戸通し、そして乾燥生成物を約5%に粉砕する。

e) ポリメチレン炭酸を触媒として乾燥を加えるのではなく、濃硫酸中の硫酸アルミニウム約30%溶液約400重量部の添加により得ることは別として本例のb)に記載した場合と全く同様の手順とする。液剤末としたポリメチレン炭酸と硫酸アルミニウムとを、6時間にお互つて（この間水をさらに400重量部加える）形成させる。乾燥剤を戸通し、中性となるまで洗浄してから、80℃の真空中で乾燥させ、後粉砕してから例2の液体

ポリエステル中の約20%分散体とする。

a, b, c, d および e に従って約20%分散体を例2に従って製造させると、自己消炎性のフォームが、収縮の便便を伴うことなく得られる。

#### 例 4

第一ヒドロキシル基の約6%が、0.5部28に対する求核基として得られるようにしたエチレンオキシドにより変性したトリメチロールプロパン-出発ポリプロピレングリコール300重量部、水4重量部、トリニチレンジアミン0.6重量部、N-メチルセルロース2.5重量部、過ジオクタン-1,6部、硫酸亜鉛結晶ポリエーテルポリリンロヤラン安定剤0.5重量部を一様に混合する。トリレンジイソシアネート（80%2,4-および20%2,6-異性体）80%とポリマー4,4'-ジイソシアナートジフェニルメタン20%とのイソシアネート混合物1/7.5重量部中に粒子サイズ約5μmのポリメチレン炭酸1/0重量部を新たに分散させて得た分散体を、混合物へ加え、高速攪拌機を用いてよく攪拌する。フォームの生成

は、10秒の露出時間後に開始し、85秒のライズ時間（rise time）後に終了する。得られる高弾性フォームは、ポリメチレン炭酸約27.5%を含有する。フォームは、自己消炎性である。

代理人の氏名 川原田 幸  
岡 川原田 一 雄

#### 5. 添付書類の目録

(1) 明 示 書	1 通
(2) 書 証 (原文及訳文)	各 1 通
(3) 優先権証明書 (原文及訳文)	各 1 通
(4) 願 望 書 本	1 通

#### 6. 特許請求の範囲

特許請求人または代理人

(1) 代理人  
岡 川原田 幸  
氏 名 川原田 幸  
〒105 東京都港区芝浦三丁目3番地  
32番ビル8階 (電話 434-2754~3)  
(6435) 川原田 幸 一 雄